

DERWENT-ACC-NO: 1980-47258C

DERWENT-WEEK: 198027

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Beta-spodumene product prodn. - by
firing a petalite and metal oxide moulding compsn., useful
as parts for heat exchangers

PATENT-ASSIGNEE: NGK SPARK PLUG CO LTD [NITS]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0141648 (November 16, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 55067563 A		May 21, 1980
000	N/A	
JP 85025386 B		June 18, 1985
000	N/A	

INT-CL (IPC): C04B035/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55067563A

BASIC-ABSTRACT:

beta-Spodumene products prodn. comprises (1) moulding a mixed powder of 98.5-96.5% petalite and 1.5-3.5% (as oxide) of oxide of Mg, Ca or Ti or cpd. capable of forming these oxides by firing e.g. $MgCO_3$, $CaCO_3$, etc. and (II) firing the moulding.

The resultant beta-spodumene products have low thermal expansion coefft. and can be made into various forms (e.g. thick or thin wall goods, complex-form goods, etc.). Consequently they can be useful as parts for heat exchangers, quick-heating and -cooling tools, heaters, catalyst

carriers, etc.

TITLE-TERMS: BETA SPODUMENE PRODUCT PRODUCE FIRE PETALITE
METAL OXIDE MOULD
COMPOSITION USEFUL PART HEAT EXCHANGE

DERWENT-CLASS: J04 L02

CPI-CODES: J04-E03; J08-D01; L02-G11; L02-G12;

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭55-67563

⑤Int. Cl.³
C 04 B 35/18

識別記号
厅内整理番号
7417-4G

④公開 昭和55年(1980)5月21日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤β-スポデュメン製品の製造法

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
日本特殊陶業株式会社内

②特 願 昭53-141648

⑦出願人 日本特殊陶業株式会社

②出 願 昭53(1978)11月16日

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

②発明者 高井邦男

明細書

1 発明の名称

β-スポデュメン製品の製造法

2 特許請求の範囲

ベタライト 98.5~96.5% と Mg, Ca 又は Ti の酸化物又は焼成中前記酸化物になる化合物を酸化物換算で 1.5~3.5% とよりなる粉末を成形して、焼成することを特徴とする β-スポデュメン製品の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は低熱膨脹係数をもつ β-スポデュメン製品を製造するための改良方法に関するものである。

一般に云はれるベタライトは温度 670°C 以上に加熱すれば β-スポデュメンの固溶体になるが固溶されない SiO_2 が α -石英の状態にて残存する。この α -石英は 573°C の温度にて β -石英に変態するが、この時変態膨脹を起すため、ヒートサイクルにより製品に微小クラックを生じ最終的には破壊するため α -石英の存在は好ましくない。

従来 β-スポデュメン (理論組成を基にした分子式 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) 製品は葉蠍石やベタライト (理論組成を基にした分子式 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) と Li_2CO_3 との混合物を焼成することにより得られていたが、該 Li_2CO_3 が高価格であること、得られた製品の強度が低いこと、泥漿焼成を行なう場合は成形時に加える水に Li_2CO_3 のリチュウムイオンが溶出して、これが二次凝集を起して成形出来ず、また組成が変化し目的の製品が得られない欠点があった。

本発明者らは上記欠点を解消するためになされたものでベタライト 98.5~96.5 重量% (以下%に省略記入) と Mg, Ca 又は Ti の酸化物又は焼成中前記酸化物になる化合物を酸化物換算で 1.5~3.5% とを混合して、成形し、焼成することを特徴とする β-スポデュメン製品の製造法を提供するものである。

上記ベタライト原料中に含まれる α -石英やベタライトの分解により生成する α -石英を化合物として吸収し、β-スポデュメンに完全固溶させ

るのに MgO ・ CaO ・ TiO_2 を 1.5~3.5% を加え焼成することにより吸水性のない緻密な低膨張係数をもち、かつ強度のある β -スピボデュメンを得ることが出来る。また MgO ・ CaO ・ TiO_2 の他に焼成中これらに変化する化合物は何れも本発明の技術範囲に含まれる。例えば $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 等である。

以上により得られた素地は複雑形状品や肉厚、肉薄品の別により泥漿鉛込み成形、押出成形、金型プレス成形、ラバープレス成形、射出成形等にて行われる。

次に実施例にもとづいて説明する。

実施例 1

化学組成 Li_2O 4.1%、 Al_2O_3 16.62%、 Na_2O 0.62%、 SiO_2 77.13%、 K_2O 0.47%、 CaO 0.01%、 Fe_2O_3 0.04%、 MgO 0.16%、 $IgLoss$ 0.78%合計 99.93% の天然産ベタライト（以下ベタライトと省略記入）を乾式粉碎し大部分を 10μ 以下にした。これとマグネシア、カルシア、チタニヤの平均粒径 10μ の粉末を第 1 表の組成の割合に 13 種類（試料 No. 1

- 3 -

特開 昭55-67563(2)
～No.13）をボールミルで 24 時間湿式粉碎混合し、得られた泥漿にカルボキシルメチルセルロース符号（C、M、C）0.5% を混合し、水分 32% に調製した。

この泥漿を用い、鉛込み成形にて幅 12mm、長さ 40mm 厚さ 5mm の板を製作し、吸水率、X 線回析、抗折力、熱膨張測定用試料を第 1 表附記に示す寸法に切り出して電気炉を用い約 $150^{\circ}C/Hr$ の速度にて昇温し所定温度で約 30 分間保持して焼成した。

尚比較のため焼成後 β -スピボデュメンを合成できるようにベタライト 82 重量部に Li_2CO_3 9.9 重量部、 Al_2O_3 13.7 重量部を加え同様に粉碎後同様の方法で泥漿を調製し鉛込み成形を行ったが Li_2CO_3 よりリチウムイオンが溶出し二次凝聚を起して成形出来なかった。

実施例焼成品の諸特性を第 1 表附記に示す測定装置及び方法にて各試料につき測定して第 1 表に示す。これらの値より大略考察するにベタライト単味による試料 No. 1 とベタライト 99.5% にマグネシア 0.5% を加えた組成の試料 No. 2 では SiO_2 が固

- 4 -

溶されず α -石英として残存し、 $\alpha \rightarrow \beta$ 転移にて変態膨張を生ずる。この状態を示すのが第 1 図で図中の点線曲線は試料 No. 1 を示し、実線曲線は試料 No. 5 を示す。これから判るよう No. 1 は $500 \sim 600^{\circ}C$ の間で屈折点をもち又膨張係数も大となり一方本発明による No. 5 は屈折点がない。

次に試料 No. 2 及び No. 3 のベタライト 99.5~99.0% にマグネシア 0.5~1.0% を加えた組成では吸水率が 7~10% 有り、抗折力も $250 \sim 350 kg/cm^2$ と弱く製品として使用出来ない。

試料 No. 4 ~ No. 7 の本発明でのベタライト 98.2~96.7% にマグネシア 1.8~3.3% を加えた組成では吸水率 0%、X 線回析ではすべて β -スピボデュメンであり、抗折力 $750 \sim 800 kg/cm^2$ 、熱膨張係数は $20 \sim 500^{\circ}C$ の間で 1.1×10^{-6} と良好である。

試料 No. 8、No. 9 のベタライト 96.0、95.0% にマグネシア 4.0、5.0% を加えた組成では焼成温度幅が狭くなり緻密体が得にくく α -石英が残存している。

試料 No. 10、No. 11 はベタライト 98.0~96.7% にカ

ルシア 2.0~3.3% を加えた組成での本発明であり吸水率は実質的になく、X 線回析ではすべて β -スピボデュメンであり、抗折力 $750 \sim 800 kg/cm^2$ 、熱膨張係数は $20 \sim 500^{\circ}C$ の間で 1.1×10^{-6} であり良好である。

試料 No. 12、No. 13 はベタライト 98.0~96.7% にチタニヤ 2.0~3.3% を加えた組成での本発明であり吸水率は実質的になく、X 線回析では、すべて β -スピボデュメンであり、抗折力 $750 \sim 800 kg/cm^2$ 、熱膨張係数は $20 \sim 500^{\circ}C$ の間で 1.9×10^{-6} であり良好である。

- 5 -

- 6 -

第 1 表

試料 No.	組成 (重量%)	焼成 温度幅	特性				備考
			吸水率 (%)	X線回折	圧縮力*1 (kg/cm ²)	熱膨張係数 測定値 測定	
1	ベタライト 100	1250°C ±10		β-スボデュメン α-石英	100~750	1.3 × 10 ⁻⁶ 20 ~800°C	550°C附近にて石英の α-β転移による変態 膨張を生ずる
2	ベタライト 99.5 マグネシア 0.5	1200°C ±15	10~15	β-スボデュメン α-石英	250~300	1.3 × 10 ⁻⁶ 20 ~800°C	"
3	ベタライト 99.0 マグネシア 1.0	1200°C ±15	7~10	β-スボデュメン	300~350	1.3 × 10 ⁻⁶ 20 ~800°C	吸水性有り 強度弱い
4	ベタライト 98.2 マグネシア 1.8	1200°C ±15	0	β-スボデュメン	750~800	1.2 × 10 ⁻⁶ 20 ~800°C	本発明
5	ベタライト 98.0 マグネシア 2.0	1200°C ±15	0	β-スボデュメン	750~800	1.2 × 10 ⁻⁶ 20 ~800°C	本発明
6	ベタライト 97.0 マグネシア 3.0	1200°C ±15	0	β-スボデュメン	750~800	1.2 × 10 ⁻⁶ 20 ~800°C	本発明
7	ベタライト 96.7 マグネシア 3.3	1200°C ±15	0	β-スボデュメン	750~800	1.2 × 10 ⁻⁶ 20 ~800°C	本発明
8	ベタライト 96.0 マグネシア 4.0	1150°C ±10	7~10	β-スボデュメン α-石英	-	-	焼成温度幅が狭くなり 緻密体が得にくい。
9	ベタライト 95.0 マグネシア 5.0	1150°C ±10	10~15	β-スボデュメン α-石英	-	-	"
10	ベタライト 98.0 カルシヤ 2.0	1250°C ±15	0	β-スボデュメン	750~800	1.1 × 10 ⁻⁶ 20 ~500°C	本発明
11	ベタライト 96.7 カルシヤ 3.3	1240°C ±15	0	β-スボデュメン	750~800	1.1 × 10 ⁻⁶ 20 ~500°C	本発明
12	ベタライト 98.0 チタニヤ 2.0	1280°C ±15	0	β-スボデュメン	750~800	1.9 × 10 ⁻⁶ 20 ~500°C	本発明
13	ベタライト 96.7 チタニヤ 3.3	1260°C ±15	0	β-スボデュメン	750~800	1.9 × 10 ⁻⁶ 20 ~500°C	本発明

*1 抗折力は新興通信工業製の万能試験機を使用。試料4×8×25mmにてJIS 4104により測定した。

*2 熱膨張係数は理学電気製の微小定荷重熱膨張計を使用し試料寸法59×20mm

1字削除

- 7 -

以上の如くベタライト98.5~96.5%とマグネシア、カルシヤ又はチタニヤを1.5~3.5%加えた本発明の組成では熱膨張係数を除く特性値はほぼ同一のものであった。熱膨張係数はカルシヤを加えた組成では測定温度範囲(20~500°C)では 1.1×10^{-6} /°Cであるが20~800°Cの値は 1.5×10^{-6} となり、マグネシアを加えた組成の値 1.2×10^{-6} より大きい値を示している。又チタニヤを加えた組成での20~800°Cの温度範囲では 2.0×10^{-6} となり、マグネシア、カルシヤ、チタニヤの順に熱膨張係数は大きくなっている。これら特性値を再度確認するため第1表の試料No.5(ベタライト98.0%マグネシア2.0%)と試料No.10(ベタライト98.0%カルシヤ2.0%)及び試料No.12(ベタライト98.0%チタニヤ2.0%)の第1表以外の諸特性を測定したところ以下の様な値であった。

ヤング率、各々 5.0×10^6 kg/cm²、耐圧強度、2400~2500kg/cm²、熱伝導率(25°C)0.0035cal/cm²·°C、熱衝撃性600~650°Cであり何れも優劣なく良好であった。以上の測定に使用した装置名

方法、試料寸法はヤング率では新興通信工業製の万能試験機で三点曲げ方式でスパン20mmであり試料寸法30×5×10mmを使用した。

耐圧強度は同じく新興通信工業製の万能試験機で試料水法5×5×5mmを使用。熱伝導率は三鬼エンジニアリング製の熱定数測定装置でレーザーフラッシュ方式であり試料寸法99×1.2mmを使用。熱衝撃性は新興通信工業製の万能試験機でハッセルマン方式であり、所定温度で15分間保持後、水中に投下してから試料の曲げ強度を測定し強度劣化を起さない限界温度差を示す。30×5×10mmの試料を使用した。又、崩ぐるみテストでは外径24mm長さ80mmの円筒を内径50mm高さ80mmの鋳型の中央に設置し、780°Cの溶融アルミニウム合金を円筒の外周と鋳型の間に放し込み冷却後キ裂を調べた結果では何れも良好であり、比較のため用いた表1のNo.1、No.2、No.3と同質の試料は何れもキ裂が入った。

実施例2

実施例1と同一の原料にて同一の重量割合にて

- 8 -

- 9 -

調合し、ボールミルで24時間湿式混合し乾燥して粉末とした。その粉末にバラフィン5%を加え金型プレスで1000kg/cm²の圧力にて実施例1の測定試料と同一寸法にて成形した。乾燥後電気炉を用い約150°C/Hrの昇温にて所定温度で約30分間保持して焼成を行った。焼成品の諸特性を実施例1と同一装置及び方法にて各試料につき測定し第2表に示す。

第2表は実施例1の第1表に記載した試料の中からNo.1、2、8、9を除いた以外は総て同じ要領で記載した。

- 10 -

第2表

試料 No.	組成(質量%)	焼成 温度(℃) ±10	特性				備考
			吸水率 (%)	X線回析	抗折力 (kg/cm ²)	熱膨脹係数 測定値	
1A	ベタライト 100	1250°C ±10	0	β-スボデュメン α-石英	720~770	1.3×10 ⁻⁶	20~800°C 550°C附近にて石英のα-β転移による 変態膨脹を生ずる。
4A	ベタライト 98.2 マグネシア 1.8	1200°C ±15	0	β-スボデュメン	780~830	1.2×10 ⁻⁶	20~800°C 本発明
5A	ベタライト 98.0 マグネシア 2.0	1200°C ±15	0	β-スボデュメン	780~830	1.2×10 ⁻⁶	20~800°C 本発明
6A	ベタライト 97.0 マグネシア 3.0	1200°C ±15	0	β-スボデュメン	780~830	1.2×10 ⁻⁶	20~800°C 本発明
7A	ベタライト 96.7 マグネシア 3.3	1200°C ±15	0	β-スボデュメン	780~830	1.2×10 ⁻⁶	20~800°C 本発明
10A	ベタライト 98.0 カルシヤ 2.0	1250°C ±15	0	β-スボデュメン	780~830	1.1×10 ⁻⁶	20~500°C 本発明
11A	ベタライト 96.7 カルシヤ 3.3	1240°C ±15	0	β-スボデュメン	780~830	1.1×10 ⁻⁶	20~500°C 本発明
12A	ベタライト 98.0 チタニヤ 2.0	1280°C ±15	0	β-スボデュメン	780~830	1.9×10 ⁻⁶	20~500°C 本発明
13A	ベタライト 96.7 チタニヤ 3.3	1260°C ±15	0	β-スボデュメン	780~830	1.9×10 ⁻⁶	20~500°C 本発明

実線はNo.5、点線はNo.1を示す。

焼成温度幅及び特性の吸水率、X線回析、熱膨張係数の値は実施例1の第1表と殆んど変化なく、唯、抗折力のみ第1表の各試料の値より20~30 kg/cm²程度向上した測定値を示している。

又、本発明はベタタイト中のヶ月石英を化合物として吸収し β -スピネルに完全に固溶して、変態膨張を起すことなく吸水性のない緻密な低膨張係数をもちヒートサイクルに強い製品が得られかつ、泥漿鉛込成形時に加える水にLi₂CO₃の様にリチウムイオンが溶出して二次凝集を起す事がなく、組成の変化のない目的の製品が得られる。

以上の様な材質及び特性値を有する本発明の β -スピネルは肉厚もの、肉薄もの、複雑形状品等により鉛込、押出、金型、ラバープレス、射出成形の何れを利用して製作出来るため、熱交換器用部品、急熱急冷用器具、暖房器具用部品、触媒担体や熱伝導が小さいことから自動車エンジン内部の断熱材部品としての利用が期待される。

4 図面の簡単な説明

第1図は試料No.1とNo.5との熱膨張曲線であり

- 12 -

- 13 -

第1図

